

特開平7-106266

(43) 公開日 平成7年(1995)4月21日

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

F I

H01L 21/22

E 9278-4M

C30B 29/04

V 8216-4G

H01L 21/324

P

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全5頁)

(21) 出願番号 特願平5-268391

(22) 出願日 平成5年(1993)9月30日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 佐藤 淳一

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 弁理士 高月 亨

(54) 【発明の名称】 ダイヤモンド半導体の製造方法

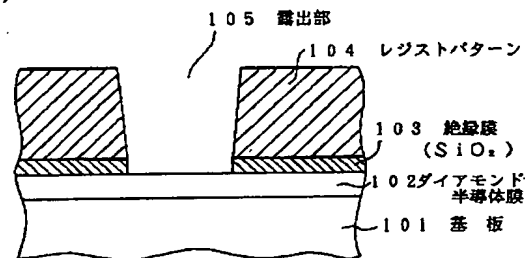
(57) 【要約】

【目的】 ダイヤモンド構造の破壊のおそれなく、ダイヤモンドにn型ドーピングを行うことができ、また高濃度のn型ドーピングも可能とする技術を提供する。

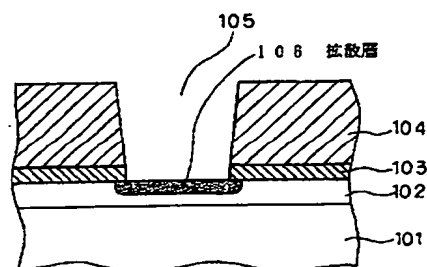
【構成】 炭素を主成分とするダイヤモンド半導体の製造方法において、必要に応じ表面をクリーニングしたダイヤモンド102にリチウム原子（リチウムの窒素化合物例えばアジ化リチウムから生成されたものであってよい）をECRプラズマを用いてドーピングして拡散層106を得るダイヤモンド半導体の製造方法。

実施例1の工程

(A)



(B)



【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素を主成分とするダイヤモンド半導体の製造方法において、リチウム原子をECRプラズマを用いてドーピングすることを特徴とするダイヤモンド半導体の製造方法。

【請求項2】前記リチウム原子はリチウムの窒素化合物から生成されたものであることを特徴とする請求項1に記載のダイヤモンド半導体の製造方法。

【請求項3】前記リチウムの窒素化合物はアジ化リチウムであることを特徴とする請求項2に記載のダイヤモンド半導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はダイヤモンド半導体の製造方法に関する。特に、ダイヤモンド半導体へのドーピング技術を改良したダイヤモンド半導体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術及びその問題点】ダイヤモンドを人工的に合成しようとする試みは古くから行われてきているが、1960年代に入り、低圧下でもダイヤモンド合成に成功し出し始め、現在では真空中に近い圧力でその薄膜が作製できるようになってきた。これに伴い、ダイヤモンドの薄膜によりダイヤモンド半導体を得、これを使って、半導体デバイスを作ろうとする動きが盛んになってきた。

【0003】ダイヤモンドはシリコンに比べ、

(1) キャリア移動度が大きいこと、動作速度が数倍速い。

(2) バンドギャップが5.5 eVと広く、シリコンより圧倒的に高い700℃でも壊れずに動作する。(シリコンでは150℃位で動作状態の劣化の傾向が出る。)

(3) 放射線に強い。とりわけ、超LSIで問題となるα線によるソフトエラーが少ない。よって使用環境の悪い所でも使用できる。

等の特性を有し、シリコンでは対応できない宇宙空間や原子炉周り等の使用環境の厳しい所での使用が期待されている。

【0004】しかし、ダイヤモンド半導体の実用化にあたっては、解決しなければならないいくつかの問題点もある。即ち、

①単結晶の薄膜を成長させる安価な方法がまだない。

②n型のドーピングができない。

③複雑な回路を描くためのエッチング技術がまだ確立していない。

等が今後解決すべき問題である。

【0005】特に上記②のn型ドーピングができないという問題は、デバイスを作る上で致命的と言うことができ、今後のダイヤモンド半導体の実用化の隘路になっている。

【0006】この点について以下に詳しく説明する。ダイヤモンド自体、半導体材料として用いるには、一般にドーピングの効率は極めて悪い。例えば、p型の半導体に関しても、1000ppmのボロン(硼素)のドーピングによって、 $1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度のキャリアー濃度しか得られていない。

【0007】また、n型ドーピングに対しては、ダイヤモンドの構成元素が炭素であり、シリコンなどに比べると、その原子半径が小さいことから、シリコンプロセスで用いられている燐などは用いることはできず、勢い、原子半径が炭素に近い窒素を用いることになる(例えば特開平4-266020号参照)。しかし窒素を用いると、つぎに述べるような問題がある。

【0008】即ち、窒素原子の5番目の価電子は窒素原子に強く束縛されており、これを開放するには、1.7 eVと大きな電子エネルギーが必要で、室温では極く僅かの電子しか結晶内を移動できないので、有効にデバイスが作用しなくなる。従って、窒素原子をドーパントとして用いる場合、結晶構造を破壊することなく、しかも高濃度でドーピングする必要があり、ドーピング方法に工夫を要するという問題があり、よってドーピング手段としては使いにくいものであった。従って、窒素以外を用いるn型ドーピング技術が求められていた。

【0009】従来技術として、リチウムまたはリチウム化合物を含有する液状有機化合物(アセトン、メタノール、エタノール、アルトアルデヒド等)にリチウム単体、酸化リチウム、水酸化リチウム、塩化リチウム、リチウムエチラート等を溶解したものを原料として熱フィラメント法を用いた気相成長(CVD)によりダイヤモンド半導体を形成する技術(特開平3-205398号)、また上記のようなリチウムまたはリチウム化合物を加熱装置により原料ガス(メタン等)中に混入させて熱フィラメントCVD、各種プラズマCVDによってダイヤモンド半導体を形成する技術(特開平4-175295号)が提案されている。しかしこれらは必ずしもその実現性が明らかとは言えず、また、いずれもダイヤモンド半導体薄膜形成と同時に不純物を導入するもので、形成されたダイヤモンド半導体にドーピングを行う技術ではない。

【発明の目的】

【0010】本発明は前記問題点に鑑みて創案されたもので、前記問題点を解決し、ダイヤモンド構造の破壊のおそれなく、ダイヤモンドにn型ドーピングを行うことができ、また高濃度のn型ドーピングをも可能とする技術を提供せんとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0011】本出願の請求項1の発明は、炭素を主成分とするダイヤモンド半導体の製造方法において、リチウム原子をECRプラズマを用いてドーピングすることを特徴とするダイヤモンド半導体の製造方法であって、こ

の構成により上記問題を解決するものである。

【0012】本出願の請求項2の発明は、前記リチウム原子はリチウムの窒素化合物から生成されたものであることを特徴とする請求項1に記載のダイヤモンド半導体の製造方法であって、この構成により上記問題を解決するものである。

【0013】本出願の請求項3の発明は、前記リチウムの窒素化合物はアジ化リチウムであることを特徴とする請求項2に記載のダイヤモンド半導体の製造方法であって、この構成により上記問題を解決するものである。

【0014】本出願の各発明の実施にあたって、前記ECRプラズマは、マイクロ波がパルス状に供給される構成をとることができる。

【0015】また、前記ドーピングに先立ち、ダイヤモンド表面をドライクリーニングする工程を含む構成をとることができる。

【0016】また、前記ドライクリーニングする工程を、ECRプラズマを用い、前記ドーピングと同じ装置を用いる構成をとることができる。

【0017】本発明は、本発明者による次の知見によりなされたものである。即ち、ダイヤモンド半導体のp型ドーパントとして、ボロンが使われることは周知のことであるが、これに中性子があたるとボロンがリチウムになってn型化するということが問題点として指摘されているので、この問題を逆に利用し、リチウムを用いるようにした。リチウムは炭素原子より原子半径が小さいので、ドーパントとして好適である。

【作用】

【0018】ECR放電では、いわゆる電子サイクロトロン共鳴を用いることにより、 10^{12} cm^{-3} 程度の高密度プラズマを形成できる。このため、活性なりチウム原子を高密度で生成できる。しかも、イオンエネルギーは小さいので結晶構造を破壊することはない。

【0019】ここでリチウム元素のソースであるが、リチウム化合物は殆どが常温で固体であり、前記参照したリチウムまたはリチウム化合物を用いてダイヤモンド半導体を得る従来技術で提供されている化合物は、必ずしも使い易いものではなく、ガス化し易いものを用いるのが好ましい。そのような化合物の例として、リチウム窒素化合物があり、とりわけアジ化リチウムは 120°C 位で分解するので、CVD等のソースとして好ましく用いることができる。また、アジ化リチウムが分解したとき、他に生成する元素は窒素であり、窒素はダイヤモンドに対してn型のドーパントになるものであり（特開平4-266020号参照。本出願人による提案もある）、汚染の問題はない。

【0020】また、一般的に言って、プラズマ発生装置においてパルス状にマイクロ波を供給すると、高電離度のプラズマを、装置に負担をかけずに得ることができる。例えば、イオン密度にして 10^{14} cm^{-3} 以上の高温

プラズマを得るためには、一般にマイクロ波の出力は 10 W/cm^2 以上でなければならないが、このような大電力のマイクロ波を連続波としてチャンバーに供給すると、チャンバーと導波管の間の窓材やチャンバーの内壁に大きなダメージを与えてしまうおそれがあるが、マイクロ波をパルス状に供給すれば、このような問題なく高密度プラズマが得られ、ガスの解離も進み、活性なりチウム原子を高密度で生成できる。

【0021】また、同じECRプラズマCVD装置を用いてアジ化リチウムガスを流す前にRFバイアスを印加して窒素系ガスを流してやれば、ダイヤモンド半導体表面のクリーニングができ、しかも、窒素系ガスなので汚染が問題となることはない。

【0022】以上述べたように本発明を用いれば、ダイヤモンド半導体の有効なn型ドーピングができ、高濃度でダイヤモンド半導体に窒素をドーピングしてやることも可能である。

【0023】

【実施例】以下本発明の実施例について、図面を参照して説明する。但し、当然のことながら、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、本発明の範囲内で種々の態様をとることができ、例えば各構造、条件等は適宜変更可能である。

【0024】実施例1

この実施例は、本発明を、アジ化ナトリウムガスを用い、RFバイアスをかけずにECRプラズマによりリチウムをドーピングする態様で実施したものである。

【0025】図2に、本実施例に用いたECRプラズマドーピング装置を示す。この装置は、有磁場マイクロ波プラズマドーピング装置であって、これについて略述すると、マグネトロン1で発生されたマイクロ波2を、必要に応じてパルス発生器でパルス状にして（本実施例ではパルス状にはしない）、導波管3を通じて、石英ベルジャー4にて囲まれた反応室5に移送し、この反応室5を囲む形で設置されているソレノイドコイル6にて、マイクロ波の周波数（ 2.45 GHz ）といわゆるECR放電をおこす磁場（ $8.75 \times 10^{-2} \text{ T}$ ）を発生させ、それにより、ガスプラズマ7を生ぜしめる。基板8は、サセプター9上に載置され、これは図示しない搬送手段で搬送、設置される。基板8を載置するサセプター9は、ヒーター（図示せず）から、加熱管10を通じて加熱され、これにより基板8も加熱される。ガスは、ガス導入管11を通じて導入され、図示しない排気系で、排気管より排気される。なお、図示はしていないが、アジ化ナトリウムは加熱可能なタンクに収納して、 120°C に加熱して供給した。

【0026】本実施例では、次のようにして、ダイヤモンド半導体へのドーピングを行った。図1を参照する。

【0027】基板101上にダイヤモンド半導体膜102を低圧合成で形成し、更にその上の絶縁膜（ SiO_2

膜) 103を通常のプラズマCVDで200nm形成し、レジストパターン104を形成した。その後、エッチングにより開口部を形成し、露出部105とした(図1(A))。

【0028】次に、ダイヤモンド半導体膜102の露出部105に、以下の条件で、上記説明した図2の装置を用いて、ドーピングを行い、拡散層106を形成した。

ガス流量: $\text{LiN}_2 = 30 \text{ SCCM}$

圧力: 1.33 Pa

温度: 150℃

マイクロ波: 850 W (2.45 GHz)

RFバイアス: 0 W

【0029】この時、マイクロ波を供給してあるので、ECR放電により高密度(10^{12} cm^{-3} 程度)のプラズマが発生し、高密度にリチウム原子がドーピングされ、図1(B)に示すように、効率良く拡散層106が形成された。

【0030】このダイヤモンド半導体を作動試験したところ、良好な半導体動作がなされた。

【0031】以上のように本実施例によれば、従来技術の隘路になっていたダイヤモンド半導体へのn型のドーピングを効率良く行うことができ、生産性良く、かつ安価に高性能なダイヤモンド半導体を製造することができる。

【0032】実施例2

本実施例は、プラズマをパルス状にして、ダイヤモンド半導体へのドーピングを行った例である。ECRプラズマドーピング装置は、実施例1と同様の、図2に示す装置を用いた。

【0033】以下、被処理体の構造は実施例1と同様のものを用いたので、図1を参照して説明する。

【0034】実施例1と同様に、基板101上にダイヤモンド半導体膜102を低圧合成で形成し、更にその上の SiO_2 膜103を通常のプラズマCVDで200nm形成し、レジストパターン104を形成した後、エッチングにより、開口部を形成して露出部105とした。これにより、図1(A)の構造とした。

【0035】次に、ダイヤモンド半導体膜102の露出部105に、以下の条件で、図2の装置を用いて、ドーピングを行い、拡散層106を形成した。

ガス流量: $\text{LiN}_2 = 30 \text{ SCCM}$

圧力: 1.33 Pa

温度: 150℃

マイクロ波: 850 W (2.45 GHz)

RFバイアス: 0 W

パルス比: 1:2

【0036】この時、本実施例ではパルス状にマイクロ波を供給してあるので、高密度(10^{14} cm^{-3})程度のプラズマが発生し、高密度にリチウム原子がドーピングされ、これにより図1(B)の構造が得られた。そのほ

か、本実施例により、実施例1と同様の効果が得られた。

【0037】実施例3

この実施例は、表面クリーニングと組み合わせて実施する態様をとった例である。ECRプラズマドーピング装置は、実施例1と同様のものを用いた。

【0038】以下、同じく本発明を実際のダイヤモンド半導体へのドーピングに用いた例を図1を参照して説明する。

10 【0039】基板101上にダイヤモンド半導体膜102を低圧合成で形成し、更にその上の SiO_2 膜103を通常のプラズマCVDで200nm形成し、レジストパターン104を形成した後、エッチングにより、開口部を形成し、露出部105とした(図1(A))。

【0040】次に、ダイヤモンド半導体膜102の露出部105に、以下の条件で、図2の装置を用いて表面のクリーニングを行った。この時、RFバイアスを印加してやれば、エッチングも行うことができるのは言うまでもなく、本実施例はその原理を利用したものである。なお、基板温度は30℃とした。また、マイクロ波は常時オンとした。このときに用いる N_2 、 O ガスは、ダイヤモンドのエッチングガスとして知られているものであり、ダイヤモンドに対して悪い影響を与えず、汚染のおそれもない。もちろん窒素ガスなど他の窒素系ガスを用いることも可能である。このように窒素系ガスを用いると、クロスコンタミネーション(相互汚染)を避けることができる。

ガス流量: N_2 、 $\text{O} = 30 \text{ SCCM}$

圧力: 1.33 Pa

温度: 30℃

マイクロ波: 850 W (2.45 GHz)

RFバイアス: 30 W

【0041】次に、同じく、ダイヤモンド半導体膜102の露出部105に、以下の条件で図2の装置を用いて、ドーピングを行い、拡散層106を形成した。この場合下記のように実施例2と同じ条件にした。

ガス流量: $\text{LiN}_2 = 30 \text{ SCCM}$

圧力: 1.33 Pa

温度: 100℃

40 マイクロ波: 850 W (2.45 GHz)

RFバイアス: 0 W

パルス比: 1:2

上記のように、パルス状にマイクロ波を供給したので、高密度(10^{14} cm^{-3} 程度)のプラズマが発生し、高密度にリチウム原子がドーピングされた(図1(B))。

【0042】本実施例は、実施例2についてクリーニングを併用する形のものであるが、クリーニングを併用して実施例1と同様に行っても、効果的である。

【発明の効果】

50 【0043】本発明によれば、ダイヤモンド構造に悪影

響を与えずに、ダイヤモンドにn型ドーピングを行うことができ、高濃度のn型ドーピングも可能な技術を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例の工程を示す図である。

【図2】 実施例に用いたECRプラズマドーピング装置である。

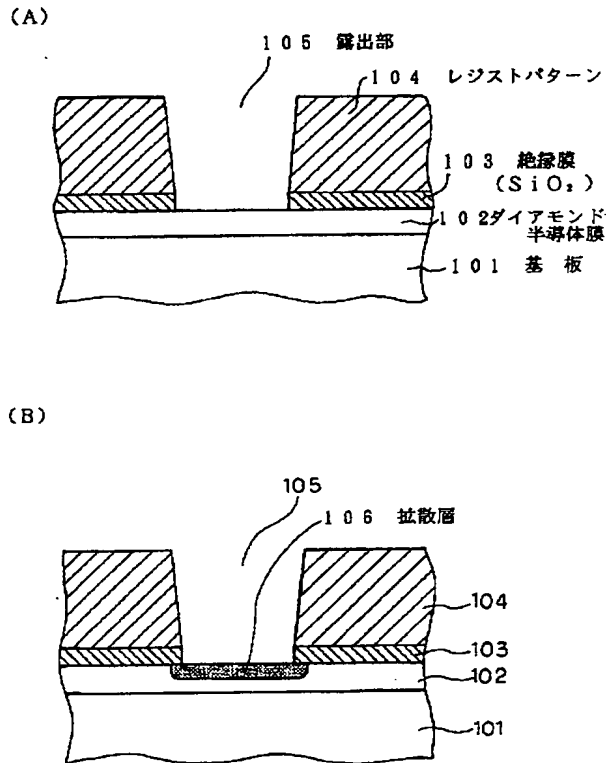
【符号の説明】

- 101 基板
- 102 ダイヤモンド半導体膜
- 103 SiO₂ 膜
- 104 レジストパターン
- 105 開口部（露出部）

- 106 拡散層
- 1 マグネトロン
- 2 マイクロ波
- 3 導波管
- 4 石英ベルジャー
- 5 反応室
- 6 ソレノイドコイル
- 7 ガスプラズマ
- 8 基板
- 9 サセプター
- 10 加熱管
- 11 ガス導入管
- 12 排気管

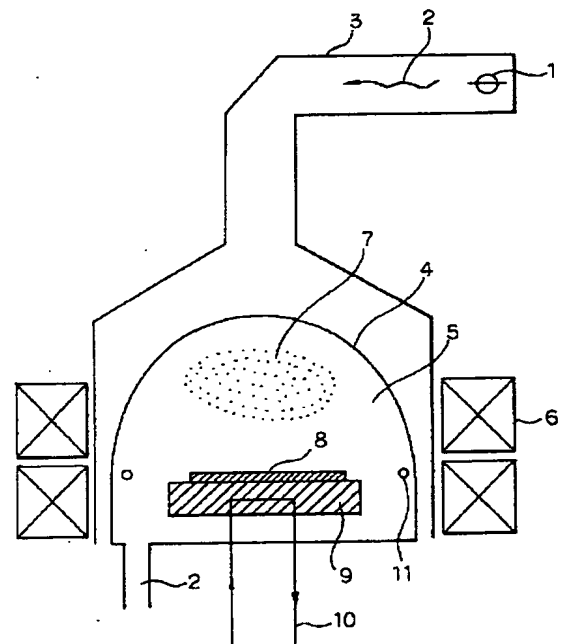
【図1】

実施例1の工程



【図2】

実施例1で用いたECRプラズマ発生装置





PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07106266 A**(43) Date of publication of application: **21.04.95**

(51) Int. Cl. **H01L 21/22**
C30B 29/04
H01L 21/324

(21) Application number: **05268391**(71) Applicant: **SONY CORP**(22) Date of filing: **30.09.93**(72) Inventor: **SATO JUNICHI**

(54) **MANUFACTURE OF DIAMOND
 SEMICONDUCTOR**

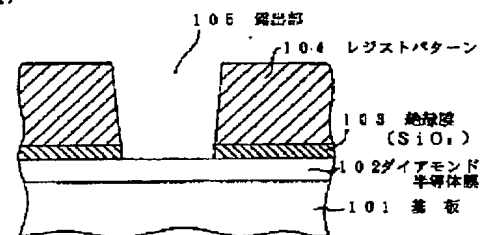
(57) Abstract:

PURPOSE: To enable N-type doping for diamond without possibility of breakdown of diamond structure, and N-type doping of high concentration.

CONSTITUTION: In the manufacturing method of a diamond semiconductor whose main component is carbon, a diffusion layer 106 is obtained by doping a diamond 102 whose surface is cleaned if necessary, with lithium atoms (nitrogen compound of lithium, e.g. compound formed of lithium azide may be used) by using ECR plasma.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(A)



(B)

